

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑰ Numéro de dépôt: 82102114.4

⑸ Int. Cl.³: **C 08 L 23/04**
C 08 K 5/00, H 01 B 3/44

⑱ Date de dépôt: 16.03.82

⑳ Priorité: 19.03.81 FR 8105491

⑦① Demandeur: **LES CABLES DE LYON Société anonyme**
dite:
170 quai de Clichy
F-92111 Clichy Cedex(FR)

④③ Date de publication de la demande:
29.09.82 Bulletin 82/39

⑦② Inventeur: **Bonicef, Jean-Pierre**
304, rue Garibaldi
F-69007 Lyon(FR)

⑥④ Etats contractants désignés:
BE CH DE FR GB IT LI NL SE

⑦② Inventeur: **Prigent, Madeleine**
10, allée des Fraises
F-91460 Marcoussis(FR)

⑦② Inventeur: **Cottevielle, Christian**
187, rue de Paris
F-93100 Montreuil(FR)

⑦④ Mandataire: **Weinmiller, Jürgen et al,**
Zeppelinstrasse 63
D-8000 München 80(DE)

⑤④ **Matériau polymère ignifuge.**

⑤⑦ **Matériau polymère contenant des groupes éthylène, et ignifuge par un additif organique bromé et l'oxyde d'antimoine.**

Il comprend a) une matrice polymère non réticulée contenant 40 à 60% en poids de polyéthylène, et 40 à 60% en poids d'un copolymère d'éthylène et d'acrylate d'alkyle, b) de 25 à 35% en poids, rapportés au poids de matrice polymère, de l'additif organique bromé celui-ci étant le décabromodiphényloxyde, l'octabromodiphényle ou l'hexabromodiphényle, c) de 8 à 17% en poids, rapportés au poids de matrice polymère, d'oxyde d'antimoine.

EP 0 061 125 A1

Matériau polymère ignifugé

La présente invention concerne un matériau polymère ignifugé comprenant :

- a) une matrice polymère contenant du polyéthylène et un copolymère d'éthylène et d'acrylate d'alkyle,
- b) de 25% à 35% en poids, rapportés au poids de matrice polymère, d'un additif organique bromé,
- c) de 8 à 17% en poids, rapportés au poids de matrice polymère, d'oxyde d'antimoine.

10 Le document US-A 4247446 décrit un matériau polymère ignifugé à base d'une polyoléfine réticulée comprenant du polyéthylène et un copolymère d'éthylène et d'un autre composé polymérisable, notamment un acrylate d'alkyle, ainsi que du décabromodiphényléther et de l'oxyde d'antimoine.

15 Le document GB-A -2041960 décrit un matériau polymère ignifugé comprenant du polyéthylène, un copolymère d'éthylène et d'un autre composé polymérisable, tel que l'acrylate d'éthyle, une poudre d'un oxyde métallique hydraté tel que l'alumine hydratée, et un agent de couplage formé par un titanate organique, notamment l'isopropyl-tri (diocetylphosphato) titanate ou l'isopropyl-tri(diocetylpyrophosphato) titanate, destiné à améliorer son extensibilité.

20 Les polymères durcis par réticulation selon le document US-A 4247446 présentent une élasticité très inférieure à celle des polymères élastomériques et une souplesse insuffisante. Ils sont par ailleurs plus coûteux et plus difficiles de mise en oeuvre, notamment pour la fabrication de gaines de câbles électriques, que les polymères non réticulés. Ceux selon la demande de document GB-A-2041960 comportent une proportion très élevée d'oxyde métallique hydraté, qui les rend impropres à la fabrication de gaines de câbles électriques par
25
30 extrusion dans des conditions industrielles.

La présente invention a pour but de procurer un matériau polymère présentant une bonne élasticité et une bonne souplesse, peut être coûteux et facile à mettre en oeuvre, notamment par extrusion, tout en présentant une résistance au feu aussi satisfaisante que celle des

matériaux connus.

Le matériau polymère ignifugé selon l'invention est caractérisé en ce que sa matrice polymère est un mélange non réticulé de 40 à 60% en poids de polyéthylène et 40 à 60% en poids de copolymère d'éthylène et d'acrylate d'alkyle.

Il comprend en outre de préférence de 0,1 à 0,5% en poids, rapportés au poids de matrice polymère, d'un titanate organique contenant un radical phosphate ou pyrophosphate, avantageusement l'isopropyltri-(dioctyl pyrophosphato) titanate, et/ou de 2 à 5000 parties par million, rapportés au poids de matrice polymère, d'un antioxydant.

Il est décrit ci-après à titre d'exemple des matériaux polymères selon l'invention (exemples III et IV) et leurs propriétés de résistance au feu et mécaniques, ainsi qu'à titre de comparaison celles de matériaux ne répondant pas à la présente invention (exemples I et II).

Pour la préparation des matériaux selon l'invention, on mélange à chaud 50 parties en poids de polyéthylène et 50 parties de copolymère d'éthylène et d'acrylate d'éthyle. On lui ajoute 30 parties en poids de décabromodiphényloxyde et 15 parties en poids d'oxyde d'antimoine Sb₂O₃, et 5000 parties par million d'un antioxydant (par exemple l'un des dérivés phénoliques commercialisés sous les désignations Irganox 10-10 ou 10-76 par la société Ciba-Geigy), et poursuit le malaxage jusqu'à obtenir un produit homogène (exemple III). Puis on prépare un produit analogue, mais auquel on a ajouté 0,3 parties en poids d'isopropyl-tri (dioctylpyrophosphato) titanate (exemple IV). On mesure leurs résistances à l'inflammation et leurs propriétés mécaniques, et à titre de comparaison celles de polyéthylène pur (exemple I) et de copolymère éthylène-acrylate d'éthyle pur (exemple II), additionnés des mêmes proportions de décabromodiphényloxyde et d'oxyde d'antimoine.

La résistance à l'inflammation a été mesurée par les deux essais suivants :

On mesure en premier lieu l'indice d'oxygène limite (IOL), défini comme la teneur en oxygène minimale, dans un mélange

oxygène-azote, entretenant la combustion d'un de barreau matériau disposé verticalement et allumé à sa partie supérieure (norme américaine ASTM D-2863 de 1970).

On effectue ensuite l'essai UL94, consistant à enflammer à l'air par 2 fois pendant 10 secondes une éprouvette d'épaisseur 3mm, et à vérifier qu'elle s'éteint rapidement.

Au titre des propriétés mécaniques, on a mesuré la résistance à la rupture et l'allongement à la rupture.

Les mesures ont donné les résultats suivants en fonction de la composition des mélanges

Exemple	Art antérieur		Invention	
	I	II	III	IV
15 Polyéthylène	100	0	50	50
Copolymère éthylène-acrylate d'éthyle	0	100	50	50
décabromo-				
diphényloxyde	30	30	30	30
20 Sb ₂ O ₃	15	15	15	15
titanate				0,3
anti-				
oxydant phénolique	0,05	0,05	0,05	0,05
I O L	24,7	26,3	27	27,5
25 UL- 94	mauvais	mauvais	mauvais	bon
Rr(bars)	102,5	138,6	122	148
Allt %	430	706	530	600

On voit que les composés selon l'invention des deux dernières colonnes présentent une nette supériorité au point de vue résistance à l'inflammation sur les composés à base de polyéthylène ou de copolymère-éthylène acrylate d'éthyle purs.

Ils présentent par ailleurs une agressivité chimique après combustion faible, et un maintien satisfaisant de leurs propriétés mécaniques après vieillissement de 5 jours à 100°C.

Bien que les matériaux selon l'invention qui viennent d'être décrits ci-dessus paraissent préférables, on comprendra que diverses modifications peuvent leur être apportées sans sortir de son cadre. En particulier, le décabromodiphényloxyde peut être remplacé par l'octa-
5 bromodiphényle ou l'hexabromodiphényle. L'isopropyl-tri (dioctylpyro-
phosphato) titanate peut être remplacé par l'isopropyl-tri (dioctyl-
phosphato)titanate, le di (dioctyl-pyrophosphato) éthylène-titanate,
le di(dioctyl phosphato) éthylène-titanate, le di(dioctylpyrophos-
phato) oxyacétate de titane, le di(dioctylphosphato) oxyacétate de
10 titane ou le tri (butyl, octyl, pyrophosphato) éthylène titanate.

En outre, on peut incorporer au matériau des additifs destinés à lui conférer des propriétés particulières.

Le matériau de l'invention convient particulièrement pour le gainage de câbles électriques, notamment de câbles téléphoniques.

15

20

25

30

35

REVENDEICATIONS

1/Matériau polymère ignifugé, comprenant

- a) une matrice polymère contenant du polyéthylène et un copolymère d'éthylène et d'acrylate d'alkyle,
- 5 b) de 25 à 35% en poids, rapportés au poids de matrice polymère, d'un additif organique bromé,
- c) de 8 à 17% en poids, rapportés au poids de matrice polymère, d'oxyde d'antimoine,
- 10 caractérisé en ce que la matrice polymère est un mélange non réticulé de 40 à 60% en poids de polyéthylène et 40 à 60% du copolymère d'éthylène et d'acrylate d'alkyle.
- 2/ Matériau polymère selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend en outre de 0,1 à 0,5% en poids, rapportés au poids de matrice polymère, d'un titanate organique contenant un radical phosphate ou
- 15 pyrophosphate.
- 3/ Matériau polymère selon la revendication 2, caractérisé en ce que le titanate organique est l'isopropyl-tri (dioctylpyrophosphato) titanate.
- 20 4/ Matériau polymère selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il comprend en outre de 2 à 5000 parties par million, rapportés au poids de matrice polymère, d'un antioxydant.



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 3)
XYD	US - A - 4 247 446 (J.E. BETTS)		C 08 L 23/04
	* revendications 1,7,8; colonne 2, lignes 7-16 *	1,4	C 08 K 5/00 H 01 B 3/44
	--		
Y	FR - A - 2 109 779 (THE DOW CHEMICAL)		
	* revendication 1; page 2, lignes 4-21 *	1,4	
	--		
YD	GB - A - 2 041 960 (THE FURUKAWA ELECTRIC)		
	* revendications 1,10; page 5, lignes 33-65 *	2,3	
	--		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 3)
Y	EP - A - 0 007 748 (KENRICH PETRO-CHEMICALS)		C 08 L
	* revendications 1-10 *	2,3	C 08 K H 01 B
	--		
A	US - A - 3 856 890 (NATIONAL DISTILLERS)		
	* revendications 1-5 *	1	
	--		
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
La Haye		28-06-1982	GOOVAERTS
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
A	<p><u>DE - A - 2 507 289</u> (UNION CARBIDE)</p> <p>* revendication 1 *</p> <p>-----</p>	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.)